

Das Acetylammoniumoxydhydrat : $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{NO}, \\ \text{HO} \end{matrix} \right. =$
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ ist mit Aldehyd - Ammoniak $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$, $\text{HO}^-\text{H}_3\text{N} =$
 $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ isomer, und während es einige Eigenschaften mit
demselben gemein hat, wie z. B. die Reaction gegen Silber-
salze, zeichnet es sich durch seine Nichtflüchtigkeit, seine
basischen Eigenschaften und die Beständigkeit gegen Säuren
und Alkalien aus. Alle diese Unterschiede finden in der
Verschiedenheit der rationellen Formeln beider Verbindungen
ihre vollkommene Erklärung.

Ich bin jetzt mit der weiteren Durchführung der Unter-
suchung in dem oben angedeuteten Sinne beschäftigt.

Untersuchung einiger Verbindungen des Senföl- Schwefelwasserstoffs ;

von *Heinrich Will.*

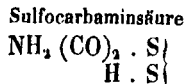
In meiner Abhandlung über das ätherische Oel des
schwarzen Senfs *) habe ich die Existenz einer Verbindung
von Senföl mit Schwefelwasserstoff, von der Formel $\text{C}_8\text{H}_8\text{NS}_2$,
 H_2S_2 nachgewiesen. Diese Verbindung ist von L. Gmelin **)
Schwefelsenfsäure genannt worden ; Gerhard t ***) betrachtet
sie als Sulfocarbaminsäure, in welcher ein Aequivalent Was-
serstoff durch das Radical Allyl ersetzt ist :

*) Diese Annalen, LII, 30.

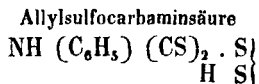
**) Handb. d. Chemie, 4. Aufl., V, 207.

***) Traité de Chimie org. II, 403.

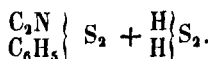
Sulfocarbaminsäure



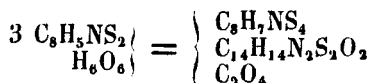
Allylsulfocarbaminsäure



Nach der von mir dafür aufgestellten Formel wäre sie Schwefelcyanallyl, verbunden mit Schwefelwasserstoff :



Ich erhielt die Verbindung früher durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Senföl, wo sie, neben Kohlensäure und dem ölartigen Körper $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$, nach der Gleichung



entsteht. Aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung wird, nach Abscheidung des ölartigen Körpers und Neutralisiren mit Essigsäure, durch essigsaures Bleioxyd ein citrongelbes, leicht veränderliches Bleisalz gefällt, dessen Analyse zur Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NS}_2 + \text{HS} \left\{ \begin{array}{l} \text{PbS} \end{array} \right\}$ führte.

Es läßt sich, wie ich gefunden habe, mit Leichtigkeit die ganze Menge des Senföls in diese Sulfosäure überführen, wenn man dasselbe direct mit Auflösungen von Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen in Alkohol zusammenbringt. Die Analyse der nachstehend beschriebenen und in dieser Weise dargestellten Verbindungen zeigt, daß die früher von mir aus dem Bleisalz abgeleitete Zusammensetzung die richtige ist.

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium :



Tröpfelt man Senföl in eine gesättigte und farblose Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in starkem Alkohol, so verschwindet der Geruch des ersteren augenblicklich; die Flüssigkeit erhitzt sich stark und nach einigen

Augenblicken erstarrt sie zu einem Brei von farblosen Blättchen des obigen Salzes.

Zur Analyse wurde die im leeren Raum getrocknete Substanz verwendet.

- I. 0,4463 gaben 0,520 Kohlensäure und 0,2768 Wasser.
 0,617 „ 1,705 Platinsalmiak.
 0,5252 „ 1,6403 schwefelsauren Baryt.
 II. 0,4385 „ 0,5053 Kohlensäure und 0,2675 Wasser.
 0,659 „ 2,069 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht in 100 Theilen :

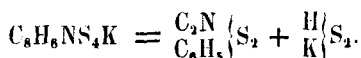
	I.	II.
Kohlenstoff	31,70	31,36
Wasserstoff	6,90	6,77
Stickstoff	17,40	—
Schwefel	43,03	43,30
	<u>99,03.</u>	

Die obige Formel verlangt :

		in 100
8 Aeq. Kohlenstoff	48	32,00
10 „ Wasserstoff	10	6,66
2 „ Stickstoff	28	18,67
4 „ Schwefel	64	42,67
	<u>150</u>	<u>100,00.</u>

Das Salz ist nur wenig beständig; es zersetzt sich, ähnlich den folgenden Verbindungen, beim Aufbewahren.

Senföl- Schwefelwasserstoff- Schwefelkalium :



Eine alkoholische oder auch eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff- Schwefelkalium, die man so lange mit Senföl versetzt hat, als der Geruch des letzteren noch verschwindet, liefert beim langsamen Verdunsten im leeren Raum und bei nicht zu unbeträchtlichen Mengen große

rhombische Tafeln von oft zollgroßem Durchmesser; beim rascheren Verdampfen bilden sich nadelförmige Krystalle. Sie sind in der Flüssigkeit durchsichtig und farblos; an der Luft werden sie undurchsichtig, gelb, unter Verlust ihrer Form und ihrer vollkommenen Löslichkeit in Wasser, welches alsdann eine zähe schwefelgelbe Masse hinterläßt. Die wässrige Lösung des frisch bereiteten Salzes läßt sich erhitzen, ohne den Geruch nach Senföl zu entwickeln; versetzt man die erwärmte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so tritt unter Fällung von Schwefelsilber sogleich der Geruch des Senföls auf; ebenso entwickelt die trockene Verbindung beim Erhitzen Senföl.

Von dem lufttrockenen Salz gaben bei der Analyse 1,2630 Grm. 0,621 schwefelsaures Kali. Ferner lieferten 0,7825 Grm. 2,161 schwefelsauren Baryt.

Dies entspricht in 100 Theilen :

Kalium	22,50
Schwefel	38,09.

Die obige Formel verlangt :

8 Aeq. Kohlenstoff	48	28,04
6 „ Wasserstoff	6	3,50
1 „ Stickstoff	14	8,18
4 „ Schwefel	64	37,38
1 „ Kalium	39,2	22,90
	<hr/> 171,2	<hr/> 100,00.

Senföl - Schwefelkalium :



Eine mit Senföl vermischte weingeistige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium setzt, wenn letzteres in geringem Ueberschuß vorhanden ist, beim gelinden Verdunsten ein weißes, körniges Salz ab, welches beim Erhitzen, ohne seine Farbe zu ändern, Senföl entwickelt.

0,5563 Grm. dieses Salzes gaben 0,483 Grm. schwefelsaures Kali. Hieraus in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
		$C_8H_5NS_2K$
Kalium	39,2	37,4.

b. $C_8H_5NS_2 + KS$.

Die Mutterlauge, aus der sich das vorhergehende Salz abgeschieden hat, liefert beim Stehen im leeren Raum über Schwefelsäure nadelförmige, kaum gelblich gefärbte Krystalle, welche sich dem vorigen Salz ähnlich verhalten, jedoch weniger Kalium enthalten.

I. 0,6270 gaben 0,356 schwefelsaures Kali.

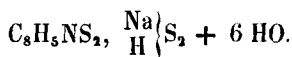
II. 0,2684 „ 0,1494 „ „

Dies entspricht in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	$C_8H_5NS_2, KS$
Kalium	25,5	25,0	25,4.

Das Senföl vereinigt sich demnach nicht blofs mit Schwefelwasserstoff-Schwefelmetallen zu krystallisirbaren Salzen, sondern auch mit löslichen Einfach-Schwefelmetallen, und zwar, wie es nach der vorstehenden Analyse scheint, in verschiedenen Verhältnissen.

Senföls - Schwefelwasserstoff - Schwefelnatrium :



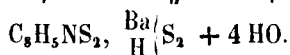
Diese Verbindung erhält man leicht beim Vermischen einer warmen weingeistigen Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium mit Senföls, so lange der Geruch des letzteren noch verschwindet. Sie scheidet sich in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen ab, die beim Erhitzen zuerst schmelzen und dann reichlich Senföl entwickeln. Das Salz enthält Krystallwasser und läfst sich so wenig wie die vorhergehenden ohne Zersetzung aufbewahren.

- I. 0,730 gaben 0,6345 Kohlensäure und 0,391 Wasser.
 0,394 gaben 0,133 schwefelsaures Natron.
- II. 0,6385 gaben 0,216 schwefelsaures Natron.

Diefs entspricht :

		Theorie		Versuch	
				I.	II.
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	23,90	23,70	—
12 „	Wasserstoff	12	5,73	5,93	—
1 „	Stickstoff	14	—	—	—
4 „	Schwefel	64	—	—	—
6 „	Sauerstoff	48	—	—	—
1 „	Natrium	23,1	11,10	11,00	11,4
		<hr/> 155,1			

Senföl-Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium :



Dieses Salz entsteht beim Erwärmen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten und mit etwas Weingeist versetzten Schwefelbariumlösung mit Senföl, oder wenn man Barythydrat und Senföl in Wasser vertheilt und unter Zusatz von Weingeist Schwefelwasserstoff einleitet; es setzt sich auch aus der Mutterlauge des in Weingeist schwerer löslichen Salzes ab, dessen Analyse nachstehend gegeben ist und welches Einfach-Schwefelbarium enthält. — Das sehr leicht lösliche Salz bildet der Natriumverbindung ähnliche Krystallblättchen.

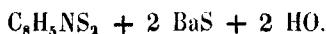
- I. 0,464 eines nach dem ersteren Verfahren bereiteten Salzes gaben 0,2405 schwefelsauren Baryt.
- II. 0,6465 eines Salzes, welches aus der Mutterlauge der durch Weingeist abgeschiedenen folgenden Bariumverbindung beim freiwilligen Verdunsten anschofs, lieferten 0,965 schwefelsauren Baryt.
- 0,4985 desselben Salzes gaben zur Schwefelbestimmung mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen 0,965 schwefelsauren Baryt.

0,6988 gaben 0,583 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Dies führt zur obigen Formel, welche verlangt :

		berechnet		gefunden	
				I.	II.
8 Aeq. Kohlenstoff	48	20,20	—	—	19,90
10 „ Wasserstoff	10	4,23	—	—	4,60
1 „ Stickstoff	14	—	—	—	—
4 „ Schwefel	64	27,05	—	—	26,5
4 „ Sauerstoff	32	—	—	—	—
1 „ Barium	68,6	29,00	30,4	30,44	
		<hr/> 236,6.			

Senföl-Schwefelbarium :



Vermischt man gelbe, erwärmte Schwefelbariumlösung, so wie man sie durch Behandeln des rohen Schwefelbariums mit Wasser erhält, nach und nach mit Senföl, bis der Geruch des letzteren bleibend wird, und filtrirt, so erhält man beim Erkalten farblose oder schwach gelbliche Blättchen, die an der Luft zu einem weissen Pulver zerfallen. Die nämliche Verbindung wird durch Weingeist ausgefällt. Das Salz riecht nach Senföl, schmilzt in der Wärme nicht und verglimmt beim stärkeren Erhitzen. Zur Analyse wurde das durch wiederholtes Pressen zwischen Papier getrocknete Salz angewendet.

I. 0,722 Grm. des aus der wässrigen Lösung krystallisirten Salzes gaben 0,6040 schwefelsauren Baryt.

II. 0,355 des durch Weingeist abgeschiedenen Salzes gaben 0,286 schwefelsauren Baryt, entsprechend :

		gefunden	berechnet
		I.	II.
		$\text{C}_8\text{H}_5\text{NS}_2, 2 \text{BaS}, 2 \text{HO}$	
Barium	49,1	47,3	47,94.

Diese Verbindung scheint mit einem verschiedenen Wassergehalt krystallisiren zu können, sofern ein Salz einer

anderen Breitung 41,6 pC. Barium bei der Analyse gab, was der Formel $C_8H_5NS_2$, $2 BaS + 6 HO$ (berechnet 42,6 Ba) entsprechen würde.

Senföl - Schwefelwasserstoff - Schwefelcalcium.

Vermischt man Kalkmilch mit Senföl und, zur Lösung des letzteren, mit etwas Weingeist, so verschwindet beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Uebersättigung der Geruch vollkommen. Man erhält eine klare Lösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade die Calciumverbindung als schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Gallerte hinterläßt. Beim vollkommenen Trocknen zerfällt sie unter reichlicher Entwicklung von Senföl.

Ueber den Cumin - Alkohol;
von Dr. C. Kraut *).

Gerhardt und Cahours **) haben gezeigt, daß das im Samen von Cuminum Cyminum enthaltene flüchtige Oel — im Handel unter dem Namen Römisch-Kümmelöl bekannt — ein Gemenge zweier Verbindungen ist, einer sauerstofffreien, des Cymens, und einer sauerstoffhaltigen, des Cuminols. Dieser letztere Körper ist dem Bittermandelöl homolog und steht in demselben Verhältniß zur Cuminsäure, wie dieses zur Benzoësäure; das heißt er ist der Aldehyd der Cumin-säure.

Während das Cuminol durch schmelzendes Kalihydrat wenigstens größtentheils unter Wasserstoffentwicklung direct

*) Aus dessen Inaugural-Dissertation. Göttingen 1854.

**) Diese Annalen XXXVIII. 67.